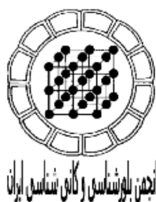
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال بیست و سوم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۴، از صفحهٔ ۳۸۳ تا ۳۸۸



بررسی خاصیت فرومغناطیس نانوذرات اکسید روی آلایش شده با یون منگنز در دمای اتاق

نسرین صراف[۱] ، احمد حسن پور[*۲]، سید علی هاشمی زاده عقدا[۱]، احمد آخوند[۱]

۱- دانشگاه پیام نور تهران شرق، خیابان ۱۵ متری شیرازی، شهرک حکیمیه(سازمان آب)- تهران

۲- گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز بلوار پاسداران ، سه راه فرودگاه

(دریافت مقاله: ۹۳/۳/۱۱، نسخه نهایی: ۹۳/۵/۲۸)

چکیده: دراین پژوهش نانو ذرات نیم‌رسانای اکسید روی رقیق شده با یون منگنز به روش سل- ژل خود احتراقی با فرمول کلی $Zn_{1-x}Mn_xO$ $(x = 0,0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1)$ تهیه شد. تک فاز بودن همه‌ی نمونه‌ها و اندازه‌ی بلورک‌ها به کمک پراش پرتو ایکس و رابطه‌ی شرر و بیناب فروسرخ فوریه مورد تایید قرار گرفت. اندازه‌ی ذرات با میکرسکوپ الکترونی عبوری در حد چندنانومتر براورد شد. بیناب‌های فروسرخ نمونه‌ها (*FTIR*) نشان داد که پهنه جذبی ۴۰۰- ۶۰۰ نانومتر به برهم‌کنش میان منگنز و اکسیژن در جایگاه‌های شش گوشی وابسته است. چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها که با مغناطش سنج ارتعاشی (*VSM*) انجام گرفت، نشان داد که نمونه‌ها دارای خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق هستند. از بیناب فتوالکترونی پرتو ایکس نمونه‌ها (*XPS*) می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های منگنز دوظرفیتی در ساختار اکسید روی شرکت کرده‌اند. خاصیت فرومغناطیسی نمونه‌ها در غلظت‌های بالاتر منگنز کاهش یافت که این می‌تواند ناشی از خاصیت پادفروی یون‌های منگنز در غلظت‌های بالا باشد.

واژه‌های کلیدی: *آلایش با یون منگنز؛ اکسید روی؛ نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده؛ سل ژل خود احتراقی.*

مقدمه

نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده نیم‌رساناهایی هستند که با یک یون مغناطیسی به مقدار بسیار کم آلایش می‌شوند. اکسید روی (ZnO) به‌عنوان یک نیم‌رسانای با گاف انرژی زیاد (Eg = ۳٫۴ev) [۱] به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله دارا بودن ساختار شش‌گوشی، کاربردهای فراوانی در ابزارهای میکروالکتریک [۲] و اسپین ترونیک[۴،۳] دارد. در سال‌های اخیر خواص فرومغناطیسی اکسید روی آلایش شده با یون‌های منگنز در توده‌ها و فیلم‌ها مورد بررسی فراوانی قرار گرفته‌اند [۵] در سال‌های اخیر کیم و همکارانش خاصیت مغناطیسی فیلم‌های $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ را در دمای $T_C \approx$ ۳۹K به روش سل ژل مورد بررسی قرار دادند و نتایج مشابهی را گزارش کردند [۶]. و به طورمشابه نتایج جالبی در آن نمونه‌ها را گزارش کرده‌اند. برای مثال هن و همکارانش گذار فازی فرو مغناطیسی را در نمونه‌های $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ در ۱۱۷۰ کلوین با وجود فاز ناخالصی Mn_2O_4 مشاهده نمودند [۷]. نتایج مشابهی در نمونه‌های لی و همکارانش به روش سل ژل $Zn_{1-x}Mn_xO$ در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، با وجود نیتروژن هوا، بدست آمد [۸]. شرما و همکارانش خاصیت فرومغناطیس در دمای اتاق را برای نمونه‌های و بالک (کپه‌ای) گزارش کرده‌اند [۹]. اخیراً چن و همکاران اثر دما را در خواص مغناطیسی اکسید روی آلایش شده با منگنز بررسی کرده‌اند [۱۰].

[*] نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۱۳۶۷۳۵۵۰۵، نمابر: ۰۶۱۳۴۴۵۲۸۸، پست الکترونیکی: hasanpour88@gmail.com

شرما و همکاران برهم کنش فرومغناطیس را در نمونه‌های آماده شده در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتیگراد در جو بررسی کردند. یافته‌های آنها مبنی بر این بود که وقتی نمونه‌ها در هوا خشک می‌شوند خاصیت فرو مغناطیسی از بین می‌رود از این رو می‌توان نتیجه گرفت که خاصیت فرومغناطیسی بستگی به روش تهیه‌ی مواد در این نیم‌رسانا دارد. [۱۱] روش‌های مختلفی در ترکیب نیم‌رساناهای رقیق شده مثل هم‌رسوبی [۱۲] گرمابی [۱۳] برآراستی با لیزر، انباشت لیزری و سل ژل [۱۴] و غیره به کار می روند. در این میان سل ژل خود احتراقی، به دلیل عدم نیاز به گرما و خلا بالا و ارزانی آن، مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. یون منگنز به دلیل داشتن مغناطش لحظه‌ای در ساختن ابزارهای چرخان، مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در این پژوهش نانوذرات اکسید روی را با روش سل- ژل خود احتراقی تهیه کردیم و تاثیر غلظت‌های مختلف ناخالصی یون منگنز با فرمول کلی $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0,0,0.03, 0.05,0.07, 0.1$) را بر پارامترهای ساختاری و مغناطیسی نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار دادیم.

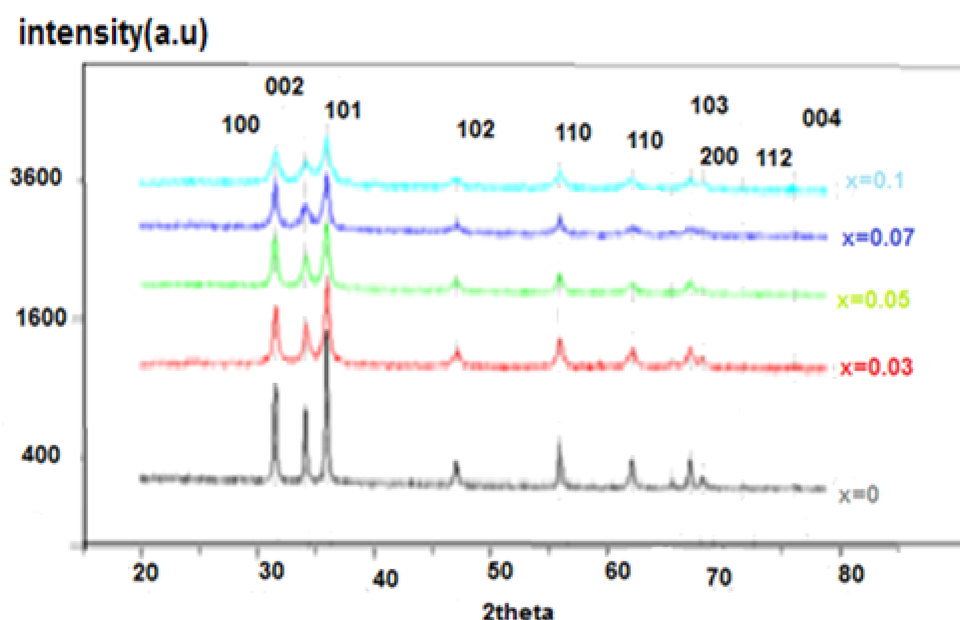
روش کار

برای تهیه‌ی نانوذرات آلایش شده‌ی اکسید روی به روش سل ژل خود احتراقی، از نیترات‌های روی ۶ آبه $Zn(NO_3)_2.6H_2O$، و منگنز نه آبه $Mn(NO_3).9H_2O$ و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$) با خلوص ۹۹٫۹ در صد از شرکت مرک آلمان استفاده شد. با رعایت قواعد عنصرسنجی از هر کدام از این مواد به مقادیر مشخصی انتخاب شدند و با استفاده از ۱۰۰ سی سی آب مقطر دوبار یونیده شده یک محلول تعلیقی ساخته شد. همزمان با هم زدن محلول، دمای آن در گستره‌ی ۵ ± ۷۰ سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. برای خشک کردن و رسیدن به فرآیند سوختن، ژل ساخته شده در یک ظرف با دمای ۲۴۰درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در این حالت نمونه‌ها به سرعت شروع به سوختن کرده و پس از مدت کوتاهی خاکستری نرم از آنها بر جا ماند. نسبت مول‌های نیترات به سیترات در این پژوهش برای نمونه‌ها ۱ به ۱ در نظر گرفته شد. پس‌ازفرآیندسوختن، تمامی‌نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت پخته شدند. در این مرحله نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در کوره، رنگ آنها از سیاه به روشن تبدیل شد، و میزان تغییر رنگ به مقدار منگنز آلایش شده بستگی داشت به گونه‌ای که نمونه $X = o$ دارای رنگ سفید و دیگر نمونه‌ها به نسبت مقدار ناخالصی خود از قهوه‌ای روشن تا تیره تغییر رنگ یافتند. برای فازیابی نمونه‌ها از پراش-سنج پرتو ایکس مدل (Make Bruker : Model D8 Advance) با تابش Cu K با طول (λ=۱٫۵۴۰۵۹۸ °A) در ۴۰ کیلو ولت و ۴۰ میلی آمپر استفاده شد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از پهن‌شدگی قله‌ی (۱۰۱) نمونه‌ها و با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شدند. پارامترهای شبکه با استفاده از قانون براگ [۱۵] و با نرم افزار X;pert بدست آمد. ریخت-شناسی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. چرخه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) مدل (Lakeshore-7404) با بیشینه میدان ۲۰۰۰۰ ارستد بررسی شدند.

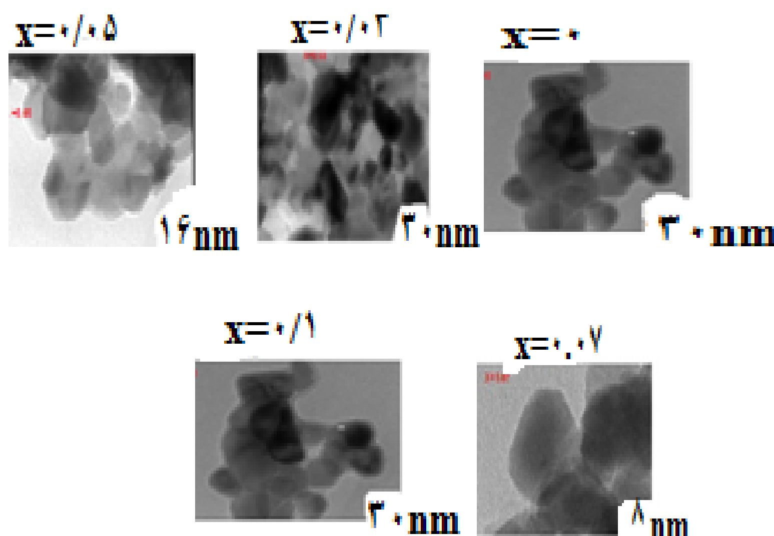
نتایج و بررسی

بررسی‌های ساختاری

الگوی پراش پرتو x نمونه‌های پخته شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانکه از شکل پیداست، همه‌ی نمونه‌ها تک فاز بوده و دارای ساختار شش گوش‌اند. اطلاعات بدست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان می‌دهد که همه‌ی قله-های پراش با افزایش غلظت منگنز به سمت زوایای کوچکتر جابه‌جا شده‌اند. برای تمامی نمونه‌ها ثابت‌های شبکه‌های a و c محاسبه شدند. ثابت a از مقادیر آنگستروم ۳٫۲۵۰۱ تا ۳٫۲۴۳۹ و ثابت شبکه‌ی c از ۵٫۲۰۷۱ آنگستروم تا ۱۹۸۳ ٫۵ آنگستروم در نمونه‌های مختلف $Zn_{1-x} Mn_x O$ (۰≥ x≥۰٫۱) محاسبه شدند. افزایش در ثابت‌های شبکه تا غلظت منگنز ۰٫۰۷ دیده شده و سپس تا غلظت ۰٫۱ کاهش ثابت‌ها را داریم. همچنین با افزایش در غلظت منگنز قله‌ی (۱۰۱) به سمت زوایای براگ کمتر جابه‌جا شده است این نشانه‌ی آن است که یون‌های منگنز که شعاع بیشتری در حد ۰٫۸۳ آنگستروم دارند در شبکه‌ی اکسید روی وارد شده‌اند. نتایج مشابه در جا نشانی فریت منگنز با کبالت توسط عمیقیان و همکاران [۱۶] و نیز برای ترکیب CO-Zn توسط منوچهری و همکاران [۱۷] گزارش شدند. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر بین ۲۰-۳۰ نانومتر محاسبه شدند.تصاویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که در اثر آلایش، اندازه‌ی ذرات افزایش می-یابد و می‌توان نتیجه گرفت که اندازه‌ی دانه‌های به دست آمده از TEM نزدیک به اندازه‌ی بلورک‌های بدست آمده با رابطه‌ی شرر همخوان است.



شکل۱ بیناب XRD نمونه‌ها پس از پخته شدن در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۵ ساعت.



شکل ۲ عکس‌هایی از (TEM) نمونه‌های مختلف.

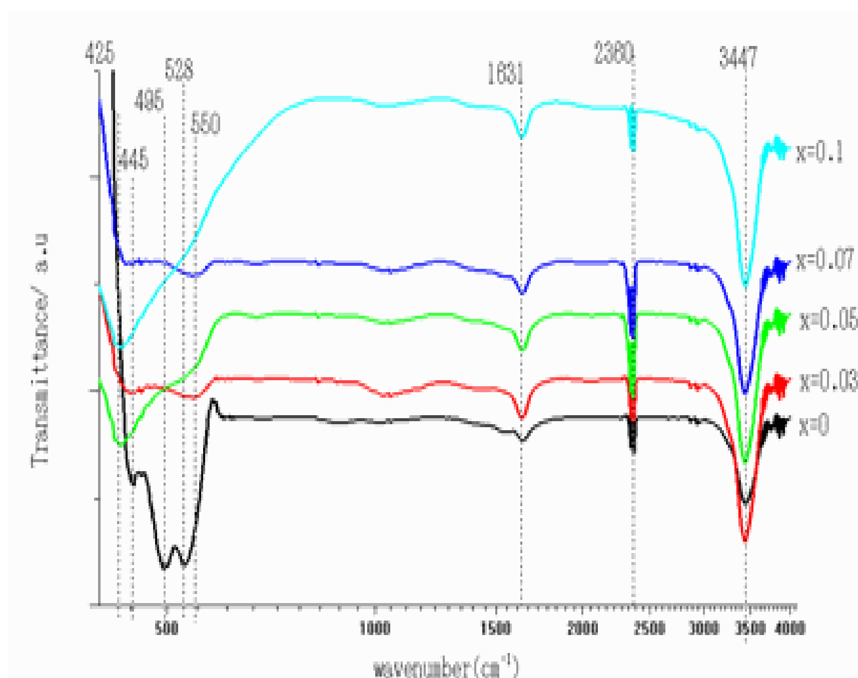
بررسی تحلیلی بیناب فروسرخ فوریه

بیناب جذبی نمونه‌ها با استفاده از از نمودار بیناب جذبی فروسرخ (FTIR) انجام شد (شکل ۳) و علاوه بر قله‌های مربوط به پیوند H-O- H و O-H مولکول‌های جذب شده بخار آب موجود در هوا و پیوند O = C = O با بازه $۴۰۰\ cm^{-1}$ تا $۶۰۰\ cm^{-1}$ وابسته به پیوندهای Zn-O بوده و قله‌های ۴۹۵ و ۵۲۸ نانومتر مربوط به فنون‌های سطحاند و به فنون‌های $A_۱(TO)$ و $E_۱(T)$ معروفند [۱۸]. از طرف دیگر هر چه اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش می‌یابد قله‌ها به سمت عدد موج‌های کمتر جابه‌جا می‌شوند.

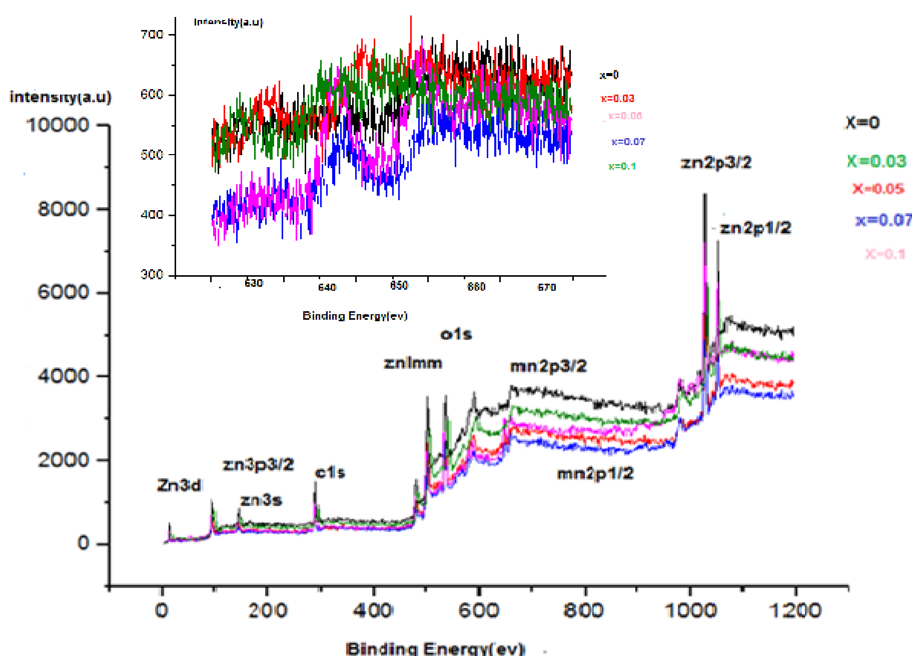
بررسی بیناب‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس

برای آگاهی از چگونگی قرار گرفتن منگنز در نمونه‌ها، از بیناب‌سنجی فتوالکترون پرتوایکس (XPS) استفاده شد (شکل ۴). در نمودار XPS نمونه‌ها قله‌های مربوط به O، M ،Zn, C دیده می‌شوند که به وسیله (C12) کربن مدرج شده‌اند. در شکل ۴ قله‌ی ۱۰۲۱ و ۱۰۴۴ الکترون ولت در نمونه‌ها ارتباط

به Zn ۲p۳/۲ و ۲p۱/۲ دارد. این قله‌ها نشان می‌دهند که روی به شکل Zn^{2+} در نمونه‌ها دیده می‌شود .در این نمودار یون‌های منگنز نیز به صورت ۲p۳/۲ و ۲p۱/۲ با ا نرژی بستگی ۶۴۰/۱ و ۶۴۱/۲ الکترون ولت وجود دارنـد. بـرای Mn^{+2} ایـن قلـه‌هـا در ۶۴۰/۱ الکترون ولت ظاهر مـی‌شـوند [۱۹]. چنانکـه در نمـودار مشاهده می‌شود؛ تا غلظت ۰/۰۵ تمام قله‌های مربوط به منگنـز به صورت ۲p۳/۲ و ۲p۱/۲ و از غلظت ۰/۰۷ قله‌ی منگنـز بـه صورت ۳S نیز ظاهر می‌شود بنـابراین نتیجـه مـی‌گیـریم کـه منگنز تا غلظت ۰/۰۵ به صورت Mn^{+2} درون ساختار نـانوذرات آلایش شده وجود دارد.



شکل ۳ نمودار بیناب جذبی فرو سرخ فوریه FTIR نمونه ها.



شکل ۴ الگوی فوتوالکترون پرتو ایکس نمونه‌ها (XPS)

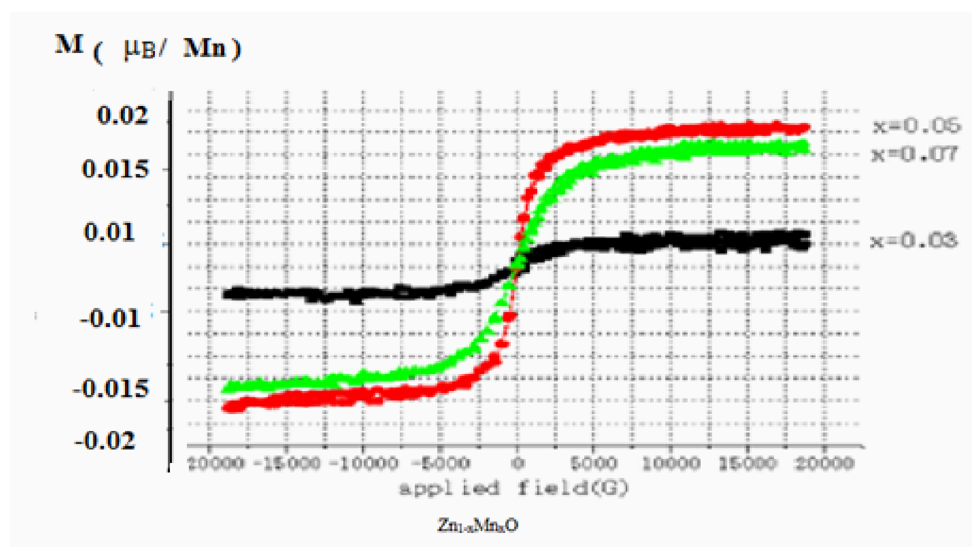
بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها که با دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی (VSM) (شکل ۵) بدست آمد، نشان از وجود ویژگی فرومغناطیسی در دمای اتاق دارد. با افزایش مقدار منگنز از x = ۰/۰۳ به x = ۰/۰۵، مغناطش اشباع نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. ولی نمودار نشان می‌دهد که مغناطش اشباع نمونه‌ی x = ۰/۰۵ از نمونه‌ی x = ۰/۰۷ بیشتر شده است. یعنی افزایش بیش از حد ناخالصی نه تنها مغناطش را افزایش نمی‌دهد بلکه رفتار مغناطیسی را ضعیف‌تر می‌کند.

بحث و برداشت

کلیه نانو پودرها با رابطه‌ی کلی $Zn_{1-x} Mn_x O$ به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. آنالیز نتایج از XRD و FTIR و XPS نشان داد که ظرفیت منگنز در $2P^{3/2}$ و $2P^{1/2}$ به خوبی در شبکه اکسید روی جایگزین شده‌اند. اندازه‌گیری‌های VSM نشان دهنده‌ی خاصیت فرومغناطیس در دمای اتاق در نمونه‌ها بود. خاصیت فرومغناطیس مشاهده شده در اکسید روی آلایش شده یک رفتار ذاتی بوده و مستقل از خوشه‌های منگنز و یا فازهای ثانویه است [۲۰] این پدیده درون این ترکیب‌ها معمولا از نظریه‌ی فرومغناطیس ذاتی (RKKY) قابل توجیه است [۲۲،۲۱]. بنابراین نظریه خاستگاه فرومغناطیس در دمای اتاق برای اکسید روی آلایش شده با منگنز به‌صورت وارد شدن یون‌های Mn^{+2} به درون ساختار بلوری و تغییر در غلظت حامل‌های بار است. شرما و همکاران کمتر بودن مغناطش اشباع را به کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها ارتباط می‌دهند [۱۱].

علاوه بر این تبادل برهمکنش بین الکترون‌های رسانشی و الکترون‌های یون‌های Mn^{+2} را می‌توان عامل بسیار مهمی در به وجود آمدن نظم فرومغناطیسی دانست [۲۲]. نکته مهم در نمودار ۵ این است که اثرهای مغناطیسی مشاهده شده به برهمکنش بین یون‌های Mn^{+2} و حامل‌های آزاد بار یعنی الکترون‌ها وحفره‌ها مربوط بوده و در این مورد اثرهای مغناطیسی ناشی از وجود نظم فرومغناطیسی یون‌های Mn^{+2} بسیار ناچیز است زیرا آرایش الکترونی لایه‌ی d برای Mn^{+2} به صورت $3d^4$ است. یعنی اگر این یون‌ها عامل این خاصیت باشند باید مغناطش اشباع آنها در حد ۴ μ_B باشد اما از طرف دیگر چنانکه از شکل ۵ پیداست، بیشترین مغناطش اشباع نمونه‌ها ۰/۰۱۷ μ_B است. در نتیجه عامل نظم فرومغناطیسی را می‌توان به برهمکنش تبادلی بین یون‌های منگنز و حامل‌های بار نسبت داد [۲۳]. کمتر شدن مغناطش اشباع نمونه‌ی x = ۰/۰۷ نسبت به نمونه‌ی x = ۰/۰۵ را اینگونه می‌توان توجیه کرد که با افزایش مقدار یون‌های منگنز درون نمونه‌ی x = ۰/۰۷، میانگین فاصله بین یون‌های منگنز کاهش می‌یابد و انرژی حالت پادفرومغناطیس یون‌های منگنز کمتر از حالت فرومغناطیس است در نتیجه این یون‌ها به صورت پاد فرومغناطیس برهمکنش کرده و این موجب کم شدن رفتار مغناطیسی نمونه‌ی x = ۰/۰۷ نسبت به نمونه x = ۰/۰۵ می‌شود. به عبارت دیگر برهم‌کنش پاد فرومغناطیسی بین یون‌های منگنز در غلظت‌های بالا خاصیت فرومغناطیسی را سرکوب می‌کند.



شکل ۵ نمودار چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها با مقادیر متفاوت منگنز ($Zn_{1-x} Mn_x O$) در دمای اتاق.

مراجع

[1] Pan F., Song C., Liu X.J., Ynng Y.C., Zeng F., Mater Sci. Eng.R 62 (2008).

[2] zgur U.O., Alivov Y.I, Liu C., Teke A., Reshchikov Avrutin V., Cho S.J, Morkoc H., Journal of Applid physics 98 (2005) 041301.

[3] Pearton S.J., Abernathy C.R., Overberg M.E., Thaler G.T., Norton D.P, Theodoropoulpu N., Hebard A.F., Park Y.D., Kim J., Journal of Applied Physics 93 (2003) 1.

[4] Yang S.Y., Pakhomov A.B., Hund S.T., Wong C.Y., Lee E., Trans Mag. 38 (2002) 2877.

[5] Kundaliya D. C., Ogale S. B., Lo S. E., Dhar S., Metting C.J., Shinde S. R., Ma Z., Varughese B., Ramanujachary K. V., Salamanca-Riba L., Venkatesan T., Nature Mater. 3, 673 (2004).

[6] KimY. M., Yoon M., Park I. W., Park Y. J., Lyou J. H., Solid State Common. 129, 175 (2004).

[7] Han S. J., Jang T. H., Kim Y. B., Park B. G., Park J.H., Jeong Y. H., Appl. Phys. Lett. 83, 920 (2003).

[8] Li J. H., Shen D. Z., Zhang J. Y., Zhao D. X., Li B. S.Y., Lu.M., Liu Y. C., Fan X. W., Journal of Magnetic .Mater. 302, 118 (2006).

[9] Sharma- P., Gupta A., Rao K. V., Owen F. J. s., Sharma R., Ahuja R., Gullen J. M. O., Johansson B., Gehring G. A., Nature Mater. 2, 673 (2003).

[10] Chen W, Zhao L. F., Wang Y. Q., Miao J. H., Liu S., Xia Z. C., Yuan S. L., Appl. Phys. Lett. 87, 42507(2005).

[11] Sharma V. K., Xalxo R., Varma G. D., Cryst. Res Technol. 42, 34 (2007)

[12] Ku C.L., Kou T.J., Huang M.H., J.Phys. Chem. B 109 (2005) 20115.

[13] Karthinkeyan B., Pandiyarajan T., Luminescence J., 130 (2010) 2317

[14] Yadav R.S., Pandey A.C., Sanjay S.S., Chalcogenide Let.6 (2009)233.

[15] Anselmi Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A., *"Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials";* Journal of Sci Tech (2000) 1-10.

[۱۶] منوچهری س.، عمیقیان ج.، مظفری م.، یوسفی م.، *"تهیه نانو ذرات فریت کبالت- روی و بررسی دمای بستن با جانشانی روی به جای کبالت در میدان مغناطیسی متناوب با بسامدهای گوناگون"*، مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران شماره۱ (۱۳۹۱)-صفحه ۱۷۹-۱۸۶.

[۱۷] نیایی فر م.، مراحمی ف.، حسن پور ا.، عمیقیان ج.، *"ساخت و بررسی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت منگنز جا نشانی شده با کبالت"*، مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران شماره۱۰(۱۳۹۳)-صفحه ۱۴۹-۱۵۴.

[18] Pandiyarajan T., Udayabhaskar R., Karthikeyan B; Appl.Phys. A **107** (2012) 411-419.

[19] Bovo L., *"Nanostructured Materials Based on ZnO for catalytic"*, optical and magnetic applications A thesis of universita Degli Studi Di Padova;",(2008).

[20] Liu C., Chen L., Liu X., Mag.Mate **324**(2012) 3356–3360.

[21] Bonanni A., Dietl T, Chem. Soc. Rev **39** (2010)528-539

[22] Saleem M., Saadat A., Siddiq A., *"Room Temperature Magnetic Behavior of Sol-Gel Synthesized Mn Doped ZnO"*, chinnes journal of chemical physics,**JUNE** (2010)

[23] Zheng N., *"Introduction to Dilute Magnetic Semiconductors",* department of Physics and Astronomy", The University of Tennessee Knoxville (2008).